

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 2 日
Date of Application:

REC'D 07 OCT 2004

WIPO PCT

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 8 3 3 5
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 8 3 3 5]

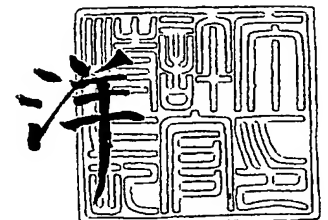
出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002480
【提出日】 平成15年 8月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 松村 秀司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 橋詰 聡
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 佐々木 芳雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(X) メタロセン触媒存在下で得られるプロピレンホモポリマー、および
(Y) メタロセン触媒存在下でプロピレンとエチレンから得られる共重合体、並びに
(Z) メタロセン触媒存在下でプロピレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンから得られる共重合体、および

(W) メタロセン触媒存在下でプロピレンとエチレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンから得られる共重合体、から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体、
が均一に分散されたポリプロピレン共重合体であって、 $MFR \leq 15 \text{ g/10 min}$ (230°C 、 2160 g)、 $T_m \leq 140^\circ\text{C}$ 、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した $M_w/M_n \leq 3$ であることを特徴とするプロピレン系共重合体。

【請求項 2】

管状反応器を用いるプロピレン単独重合を第 1 工程とする連続多段重合によって得られることを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系共重合体。

【請求項 3】

下記の第 1 工程～第 3 工程を連続的に実施することによって得られる請求項 2 記載のポリプロピレン系共重合体。

(第 1 工程) 管状反応器を用い、 $5 \sim 40^\circ\text{C}$ の重合温度にてプロピレン単独重合を行い、プロピレンホモポリマー (X) を全重量の $2 \sim 15$ 重量%を製造する工程。

(第 2 工程) プロピレンとエチレンを共重合し、プロピレンとエチレンに由来する構成単位を有する共重合体 (Y_1) を製造する工程。

(第 3 工程) プロピレンと、エチレンおよび炭素数 4 以上の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを共重合し、プロピレンとエチレンに由来する構成単位を有する共重合体 (Y_2)、プロピレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンに由来する構成単位を有する共重合体 (Z) およびプロピレン、炭素数 4 以上の α -オレフィンおよびエチレンに由来する構成単位を有する共重合体 (W) の少なくとも 1 種の共重合体を、前記第 2 工程で製造した、共重合体 (Y_1) との合計量が、ポリプロピレン共重合体全重量の $98 \sim 85$ 重量%となるように製造する工程。

【請求項 4】

第 3 工程で用いる、炭素数 4 以上のオレフィンが 1-ブテン、1-ヘキセン、および 4-メチルペンテン-1 から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系共重合体。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系共重合体から得られるヒートシール材。

【書類名】明細書

【発明の名称】プロピレン系共重合体

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン共重合体に関するものであり、とくにシーラント用途に好適に用いられるプロピレン系共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンは機械的強度、電気絶縁性が高く、食品衛生性、および光学特性に優れていることから、食品包装用、または産業用のシートもしくはフィルムなどに使用されている。

【0003】

ポリプロピレンは、融点が比較的高いため、シーラント用途に用いる場合は、低温度におけるヒートシール性を向上させるため、一般にプロピレンにエチレンあるいは炭素数4～10の α -オレフィンと共重合させ、プロピレン・ α -オレフィン共重合体として用いられる。従来、ヒートシール用途として種々のポリマーが提案されているが、従来公知のヒートシール材料、例えば、高、低密度ポリエチレンは透明性に劣るという問題点があり、また、エチレン・酢酸ビニル共重合体または既存のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、一般的に耐ブロッキング性に劣るという問題点がある。また、従来公知のプロピレン・ α -オレフィン共重合体からなる包装用フィルムは、高、低密度ポリエチレンからなるフィルムと比較して透明性には優れるが、低温におけるヒートシール性が十分でない。低温におけるヒートシール性は、共重合させる α -オレフィンの成分を増加させることにより良好になることが知られているが、一方、 α -オレフィン成分の増加は、耐ブロッキング性の低下につながる。このため、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、ヒートシール材として用いることができるようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体の出現が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

解決しようとする問題点は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、ヒートシール材として用いることができるようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明のプロピレン系共重合体は、(X) プロピレンホモポリマー、および(Y) プロピレンとエチレンから得られる共重合体、並びに(Z) プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンから得られる共重合体、および(W) プロピレンとエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンから得られる共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体、が均一に分散されたポリプロピレンであって、 $MFR \leq 10 \text{ g/10 min}$ (230℃、2160g)、 $T_m \leq 130^\circ\text{C}$ 、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した $M_w/M_n \leq 3$ であることを特徴とするポリプロピレン系共重合体であり、管状反応器を用いるプロピレン単独重合を第1工程とする連続多段重合によって製造され、好ましくは、次の第1工程～第3工程を連続的に実施することによって得られるポリプロピレン系共重合体である。

(第1工程) 管状反応器を用い、5～40℃の重合温度にてプロピレン単独重合を行い、プロピレンホモポリマー(X)を全重量の2～15重量%を製造する工程。

(第2工程) プロピレンとエチレンを共重合し、プロピレンとエチレンに由来する構成単位を有する共重合体(Y₁)を製造する工程。

(第3工程) プロピレンと、エチレンおよび炭素数4以上の α -オレフィンから選ばれる

少なくとも1種のオレフィンを共重合し、プロピレンとエチレンに由来する構成単位を有する共重合体(Y₂)、プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンに由来する構成単位を有する共重合体(Z)およびプロピレン、炭素数4以上の α -オレフィンおよびエチレンに由来する構成単位を有する共重合体(W)の少なくとも1種の共重合体を、前記第2工程で製造した、共重合体(Y₁)との合計量が、ポリプロピレン共重合体全重量の98～85重量%となるように製造する工程。

【0006】

また、第3工程で用いる炭素数4以上のオレフィンは、1-ブテン、1-ヘキセン、および4-メチルペンテン-1から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。本発明に係わるプロピレン系共重合体の製造においては、第2工程、第3工程においてプロピレンと共重合モノマーの種類、重合量を自由に制御できるため、透明性、低温ヒートシール性、耐ブロッキング性の優れ、弾性率の高い新たなプロピレン・ α -オレフィン共重合体を製造できることも見出し、本発明に至った。

【発明の効果】

【0007】

本発明のプロピレン系共重合体は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、優れたヒートシール材として用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のプロピレン系共重合体は、

(X) メタロセン触媒存在下で得られるプロピレンホモポリマー、および

(Y) メタロセン触媒存在下でプロピレンとエチレンから得られる共重合体、並びに

(Z) メタロセン触媒存在下でプロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンから得られる共重合体、および

(W) メタロセン触媒存在下でプロピレンとエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンから得られる共重合体、から選ばれる少なくとも1種の共重合体、が均一に分散されたポリプロピレン共重合体である。より具体的には、本発明のプロピレン系共重合体は、[1]プロピレンホモポリマー(X)と共重合体(Y)とから構成される場合、[2]プロピレンホモポリマー(X)と共重合体(Y)と共重合体(Z)から構成される場合、[3]プロピレンホモポリマー(X)と共重合体(Y)と共重合体(W)から構成される場合、[4]プロピレンホモポリマー(X)と共重合体(Y)と共重合体(Z)と共重合体(W)から構成される場合が有り得る。本発明のプロピレン系共重合体は、上記ポリマーが均一分散していることを特徴としている。なお、均一分散とは、分子鎖レベルで分子鎖が絡み合っていることを示す。

【0009】

本発明のポリプロピレン系共重合体のメルトフローレート(MFR)は通常 $MFR \leq 15 \text{ g}/10 \text{ min}$ (230℃、2160g)、好ましくは、 $MFR \leq 12 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、特に好ましくは、 $MFR \leq 10 \text{ g}/10 \text{ min}$ である。本発明のポリプロピレン系共重合体のDSCで測定される融点(T_m)は通常 $T_m \leq 140^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $T_m \leq 135^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは、 $T_m \leq 130^\circ\text{C}$ であり、またゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)から算出される分子量分布(M_w/M_n)は通常 $M_w/M_n \leq 3$ 、好ましくは、 $M_w/M_n \leq 2.8$ 、特に好ましくは、 $M_w/M_n \leq 2.6$ である。

【0010】

本発明のプロピレン系共重合体を構成する、プロピレンホモポリマー(X)、プロピレンとエチレンから得られる共重合体(Y)、プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンから得られる共重合体(Z)およびプロピレンとエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンから得られる共重合体(W)はいずれも、メタロセン触媒成分の存在下に前記モノマーを重合することによって得られる。本発明に係わる、メタロセン触媒は、

(A) 遷移金属化合物

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、さらに必要に応じて、

(C) 粒子状担体

から構成されることが好ましい。

以下、各成分について具体的に説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる (A) 遷移金属化合物として、具体的には下記一般式のような遷移金属化合物が用いられる。

(A) 一般式: $ZR^mZ'MQ_k$

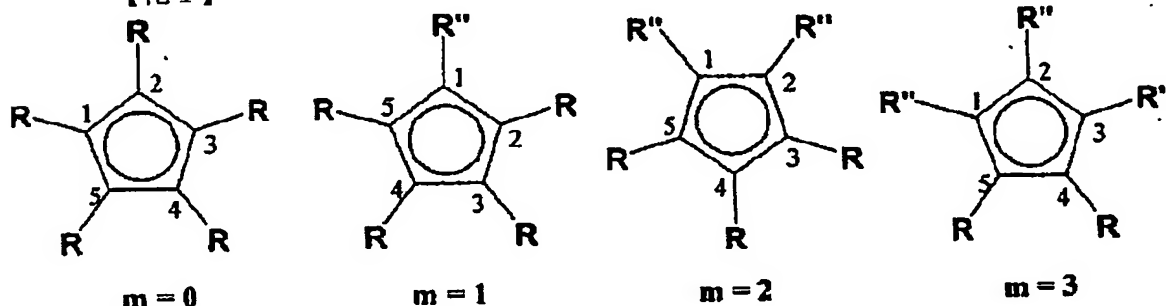
一般式中、(a) Z と Z' は、同じでも異なっていても良く、シクロペンタジエニル環を含む π -結合性配位子を表し、(b) R^m は、架橋部を表し、(c) M は、第 4 族遷移金属化合物を表し、(d) Q は、直鎖または分枝鎖アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはハロゲン原子を表し、(e) k は、1 から 3 の整数であり、(f) m は、0 から 3 の整数である。

【0011】

ここで、Z と Z' は整数 m の違いによって、構造が次のように分類される。

【0012】

【化 1】



【0013】

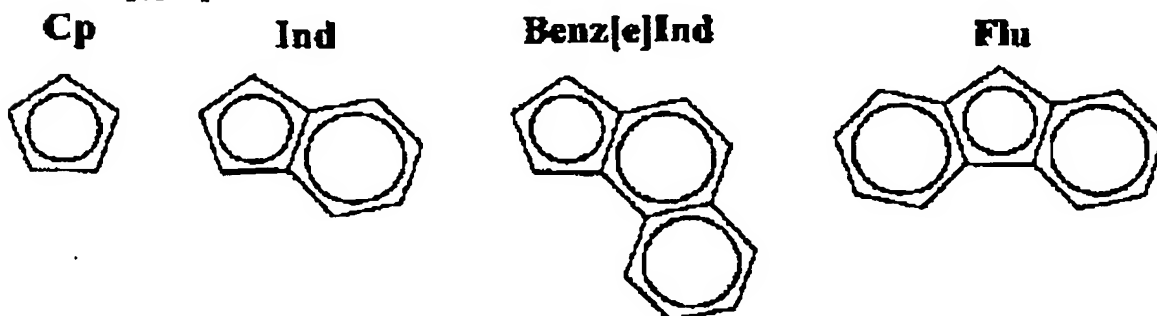
ここで、R は直鎖または分枝鎖アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基などを表す。また、隣接した R は互いに結合して環を形成してもよい。

【0014】

次にシクロペンタジエニル環について具体例を示すと、Cp, MeCp, EtCp, i-PrCp, n-BuCp, t-BuCp, 1,3-Me₂Cp, 1-t-Bu-3-MeCp, 1,3,4-Me₃Cp, Me₅Cp, Ind, 2-MeInd, 2-EtInd, 3-MeInd, 3-t-BuInd, 2-i-PrInd, 2,4-Me₂Ind, 2,4,7-Me₃Ind, 2-Me-4-i-PrInd, 2-Me-4-PhInd, 2-Me-4-(1-Naph)Ind, 2-Me-Benz[e]Ind, Flu, 2,7-Me₂Flu, 2,7-t-Bu₂Flu, 3,6-t-Bu₂Flu。ここで、略号は以下の (置換) シクロペンタジエニル基を意味する。

【0015】

【化 2】



【0016】

特に $Q = C1$ 、 $k = 2$ の場合について、以下に具体例を示す。

Cp_2ZrCl_2 , $(MeCp)_2ZrCl_2$, $(EtCp)_2ZrCl_2$, $(n-BuCp)_2ZrCl_2$, $(Me_5Cp)_2ZrCl_2$, $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$, $Me_2Si(2-MeInd)_2ZrCl_2$, $Et(2,4,7-Me_3Ind)_2ZrCl_2$, $Et(2,4,5,6,7-Me_5Ind)_2ZrCl_2$, $Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$, $Me_2Si(2-Me-4-PhInd)(2-i-PrInd)ZrCl_2$, $Me_2Si(2-Me-(1-Naph)Ind)_2ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)_2ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(Ind)ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(2-MeInd)ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(3-MeInd)ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(3-t-BuInd)ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(2,7-Me_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)_2ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)(Ind)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)(2-MeInd)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)(3-MeInd)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)(3-t-BuInd)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)(2,7-Me_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeCp)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)_2ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)(Ind)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)(2-MeInd)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)(3-MeInd)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)(3-t-BuInd)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)(2,7-Me_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuCp)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-Bu-5-MeCp)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-Bu-5-MeCp)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-Bu-5-MeCp)(3,6-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)_2ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(Ind)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(2-MeInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(3-MeInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(3-t-BuInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(2,7-Me_2Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)_2ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)(Ind)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)(2-MeInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)(3-MeInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)(3-t-BuInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)(Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)(2,7-Me_2Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeCp)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)_2ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)(Ind)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)(2-MeInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)(3-MeInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)(3-t-BuInd)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)(Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)(2,7-Me_2Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuCp)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(Ind)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-MeInd)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuInd)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuInd)_2ZrCl_2$, $Me_2C(3-t-BuInd)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Me_2Si(Ind)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2Si(3-MeInd)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2Si(3-t-BuInd)(Flu)ZrCl_2$, $Me_2Si(3-t-BuInd)_2ZrCl_2$, $Me_2Si(3-t-BuInd)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(Ind)(Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-MeInd)(Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuInd)(Flu)ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuInd)_2ZrCl_2$, $Ph_2C(3-t-BuInd)(2,7-t-Bu_2Flu)ZrCl_2$

【0017】

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる (B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

(B-1a) 一般式: $R^a_m Al(O R^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である) で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

(B-1b) 一般式: $M^2 Al R^a_4$

(式中、 M^2 は Li 、 Na または K を示し、 R^a は炭素数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す) で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

(B-1c) 一般式: $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 は Mg 、 Zn または Cd である) で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。上記の有機金属化合物 (B-1) のなかで

は、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物 (B-1) は、1 種単独で用いてもよいし 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0018】

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0019】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0020】

なお、上記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むとしてもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0021】

また、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解する A1 成分が A1 原子換算で通常 10% 以下、好ましくは 5% 以下、特に好ましくは 2% 以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0022】

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物 (B-3) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いられる。本発明の遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒として使用する場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) を併用すると、オレフィン化合物に対して特に高い重合活性を示す。

【0023】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A)、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-2) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (B) とともに、必要に応じて担体 (C) を用いることもできる。

【0024】

(C) 担体

本発明で用いられる (C) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0025】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2-MgO 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $5\sim300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0026】

無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0027】

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方最密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

【0028】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合

物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_13O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独、または2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合体、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0029】

有機化合物としては、粒径が $5 \sim 300 \mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数が $2 \sim 14$ の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体、ビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0030】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の遷移金属化合物（A）、（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて担体（C）と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分（D）を含むこともできる。

【0031】

（D）有機化合物成分

本発明において、（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0032】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- （1）成分（A）を単独で重合器に添加する方法。
- （2）成分（A）をおよび成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- （3）成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- （4）成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- （5）成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0033】

上記（2）～（5）の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分（B）が担持されている上記（4）、（5）の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分（B）を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分（B）は、同一でも異なってもよい。また、上記の成分（C）に成分（A）が担持された固体触媒成分、成分（C）に成分（A）および成分（B）が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0034】

本発明では、上記のような触媒を用いてポリプロピレン樹脂を製造するに際して、予め予備重合を行うこともできる。

【0035】

上記予備重合オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどの直鎖状のオレフィン；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、1-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などの分岐構造を有するオレフィンなどを用いることができ、これらを共重合させてもよい。これらの中ではエチレン、プロピレンが特に好ましく用いられる。

【0036】

予備重合は、不活性炭化水素媒体に予備重合オレフィンおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行うことが好ましい。

【0037】

不活性炭化水素媒体としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；これらの混合物などを用いることができる。特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0038】

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン系重合体を得る。本発明では、重合はプロピレン自身を溶媒とした塊状重合で行うことが望ましい。

【0039】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。成分(B-1)は、成分(B-1)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常0.01～5,000、好ましくは0.05～2,000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常10～5,000、好ましくは20～2,000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0040】

成分(D)は、成分(B)が成分(B-1)の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分(B)が成分(B-2)の場合には、モル比 $[(D)/(B-2)]$ が通常0.01～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合は、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～+200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。

。水素を添加する場合、その量はオレフィン 1 kg あたり 0.001~100 NL 程度が適当である。

【0041】

次に、本発明における連続多段重合反応に供給されるオレフィンについて詳細に説明する。第1工程において用いられるオレフィンプロピレンのみである。第2工程において用いられるオレフィンは、プロピレンおよびエチレンの二種である。さらに第3工程において用いられるオレフィンは、プロピレンと、エチレンおよび炭素数4以上の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンであり、具体的には、Case 1) プロピレンとエチレンの二種類の場合、Case 2) プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンの二種類の場合、およびCase 3) プロピレン、エチレンおよび炭素数4以上の α -オレフィンの三種類の場合がありうる。本発明で使用する、炭素数4以上の α -オレフィンとしては、炭素原子数が4~20、好ましくは4~10の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、例えば1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。また、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物などの α , β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α , β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o, p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

【0042】

なお、本発明の第3工程においては、炭素数4以上の α -オレフィンは二種類以上併用してもよい。

【0043】

本発明の第1段目は、管状反応器を用いる。管状反応器は、2重管で冷却ジャケットを有するパイプをループ化したものであり、反応容器の内面積に対して冷却面積が大きいという特徴を持つ反応器である。

【0044】

本発明では、プロピレンの重合を2段以上の多段で行う。例えば、前段の重合でプロピレンホモポリマーを製造し、後段の重合でプロピレン共重合体を製造することができる。

【0045】

具体的には、3段重合の場合、第1段目において重合温度0~100℃、最も好ましい

のは5～40℃、重合圧力常圧～5MPaゲージ圧で、プロピレンホモポリマーを最終的に得られるポリプロピレン樹脂中の含有量が5～15重量%となる量で製造し、次いで第2段目において重合温度0～100℃、重合圧力常圧～5MPaゲージ圧で、プロピレン-エチレンなどの α -オレフィン共重合体を、3段目において、重合温度0～100℃、重合圧力常圧～5MPaゲージ圧で、プロピレン- α -オレフィン共重合体、または、プロピレン-エチレン-ブテン-1などのプロピレンと2種類の α -オレフィン共重合体を最終的に得られるポリプロピレン樹脂中の含有量が2段目、3段目を合わせて、95～85重量%となる量で製造することが好ましい。また、プロピレン-エチレンなどの α -オレフィン共重合体で、2段目、3段目でそのプロピレンと α -オレフィン組成比率の異なるものを製造しても良い。

【0046】

本発明においては、第1段目において、プロピレンホモポリマーを重合することにより、本発明におけるプロピレンフィルムの透明性、ヒートシール強度が良好となる。

【0047】

本発明のポリプロピレン系共重合体を原料としてフィルムまたシートなどを成形する場合、本発明のポリプロピレン系共重合体には、必要に応じて、他の樹脂またはゴムなどの他の重合体を本発明の目的を損なわない範囲内で添加してもよい。前記他の樹脂またはゴムとしては、たとえばポリエチレン、ポリブテン-1、ポリイソブテン、ポリペンテン-1、ポリメチルペンテン-1などのポリ α -オレフィン；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、プロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン・ブテン-1共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン・ α -オレフィン共重合体；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン・ α -オレフィン・ジエン単量体共重合体；スチレン・ブタジエンランダム共重合体などのビニル単量体・ジエン単量体ランダム共重合体；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体などのビニル単量体・ジエン単量体・ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン・ブタジエンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体・ジエン単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体）などの水素化（ビニル単量体・ジエン単量体・ビニル単量体ブロック共重合体）などがあげられる。

【0048】

他の重合体の添加量は、添加する樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前記のように本発明の目的を損なわない範囲であればよいが、通常ポリプロピレン樹脂樹脂100重量部に対して約5重量部以下であることが好ましい。

【0049】

また本発明のポリプロピレン樹脂を原料としてシートまたはフィルムを成形する場合、本発明のポリプロピレン樹脂には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属石鹸、塩酸吸収剤などの安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を本発明の目的を損なわない範囲内で添加してもよい。

【0050】

次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。実施例における物性の測定方法は次の通りである。

1) メルトフローレート (MFR)

ASTM D-1238の方法により230℃、荷重2.16kgで測定した。シリンダーには特に窒素は導入せず、直接ペレットをシリンダーに投入し熔融させた。

2) Mw、MnおよびMz

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用して以下の条件で測定した。

測定装置：Waters社製 alliance GPC 2000

サンプル濃度：30mg/20mL-ODCB

カラム: TSK gel GMH6HT×2
TSK gel GMH6HTL×2

測定温度: 140℃

移動相: o-ジクロロベンゼン (ODCB)

解析装置: MILLENNium

3) ノルマルデカン (nC10) 可溶部量

サンプルをノルマルデカンに加熱溶解し、室温まで冷却させた後、析出物とノルマルデカンをろ別した。ろ液をアセトン中入れ、ノルマルデカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物とアセトンをろ別し、析出物を乾燥した。

【0051】

ノルマルデカン可溶部量 (wt%) = 析出物重量 / サンプル重量 × 100

4) ヘイズ

ASTM D-1003 に準拠して測定した。

5) ヒートシール強度

ヒートシーラー (ヒートシールバー 5mm×300mm) を用い、フィルムを接着 (シール圧力 2 kg/cm²、シール時間 1 秒、シール温度 130℃) させた。15mm 幅の試験片を作成し、引張試験で 300mm/min で剥離または破断させたときの強度を測定した。

6) Tm

パーキンエルマー社 DSC-7 を用いて、試料 7mg を 1.0℃/min で 233℃まで昇温し、233℃で 10 分保持後、5℃/min で 60℃まで冷却し、1.0℃/min で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

7) 曲げ弾性率

ASTM D-790 に準拠して測定した。

【実施例 1】

【0052】

1) 固体触媒担体の製造

1L 枝付フラスコに SiO₂ (洞海化学社製) 300g をサンプリングし、トルエン 800mL を入れ、スラリー化した。次に 5L 4 口フラスコへ移液をし、トルエン 260mL を加えた。メチルアルミノキサン (以下、MAO) -トルエン溶液 (アルベマール社製 10wt% 溶液) を 2830mL 導入した。室温のままで、30 分間攪拌した。1 時間で 110℃に昇温し、4 時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで置換し、置換率が 95% になるまで、置換を行った。

2) 固体触媒の製造 (担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5L 4 口フラスコに イソプロピル (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを 2.0g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46 リットルと 1) で調製した MAO/SiO₂/トルエンスラリー 1.4 リットルを窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られた イソプロピル (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーは ノルマル-ヘプタンにて 99% 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5 リットルとした。この操作は、室温で行った。

3) 予備重合触媒の製造

2) で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15~20℃に保ちエチレンを 2020g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、ヘプタ

ンにより調整を行った。この予備重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 10 g 含んでいた。

4) 本重合

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 45 kg/時間、水素を 9 NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として 4.2 g/時間、トリエチルアルミニウム 3.5 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 3.0 MPa/G であった。

【0053】

得られたスラリーは内容量 1000 L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 72 kg/時間、水素を 15 NL/時間、エチレンを 0.75 kg/時間で供給した。重合温度 70℃、圧力 2.9 MPa/G で重合を行った。

【0054】

更に、得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 16 kg/時間、水素を 10 NL/時間、エチレンを 0.5 kg/時間で供給した。重合温度 69℃、圧力 2.8 MPa/G で重合を行った。

5) ペレット化

得られたポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、酸化防止剤として 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを 0.1 重量部、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを 0.2 重量部、ステアリン酸カルシウムを 0.01 重量部、核剤として、NA-21 (旭電化社製) 0.3 重量部を配合し、単軸押出機を用いて、樹脂温度 230℃で熔融混練してポリプロピレン樹脂のペレット化を行った。造粒機は (株) ジーエムエンジニアリング製 GMZ50-32 (L/D=32、単軸) を使用した。

6) フィルム成形

ポリプロピレン樹脂のペレットを 65 mm φ 押出機で 250℃で熔融し、Tダイから押し出し、厚さ 30 μm のフィルムを得た。

フィルム成形条件の詳細は下記の通りである。

成形装置: 東芝機械 (株) 製 SE-65

成形温度: ダイス温度 = 250℃

ダイスリップ幅: 600 mm

チルロール温度: 15℃

引取速度: 14 m/min

チルロール径: 300 mm

【実施例 2】

【0055】

重合方法を以下のように変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。

1) 本重合

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 45 kg/時間、水素を 9 NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として 4.2 g/時間、トリエチルアルミニウム 3.5 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 3.0 MPa/G であった。

【0056】

得られたスラリーは内容量 1000 L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 72 kg/時間、水素を 15 NL/時間、エチレンを 0.75 kg/時間で供給した。重合温度 70℃、圧力 2.9 MPa/G で重合を行った。

【0057】

更に、得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重

合を行った。重合器へは、プロピレンを16kg/時間、水素を10NL/時間、エチレンを0.6kg/時間、1-ブテンを2.5kg/時間で供給した。重合温度69℃、圧力2.8MPa/Gで重合を行った。

【0058】

[比較例1]

重合方法を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

1) 本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを45kg/時間、水素を9NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として4.2g/時間、トリエチルアルミニウム3.5mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は3.0MPa/Gであった。

【0059】

得られたスラリーは内容量1000Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを72kg/時間、水素を15NL/時間、エチレンを0.75kg/時間で供給した。重合温度70℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

【0060】

更に、得られたスラリーは内容量500Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを16kg/時間、水素を10NL/時間、エチレンを0.5kg/時間で供給した。重合温度69℃、圧力2.8MPa/Gで重合を行った。

【0061】

[比較例2]

実施例1と同様の方法により、予備重合触媒を調製し、以下の重合方法によりポリプロピレンホモポリマーを製造した。

1) 本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを45kg/時間、水素を9NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として4.2g/時間、トリエチルアルミニウム3.5mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は3.0MPa/Gであった。

【0062】

得られたスラリーは内容量1000Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを72kg/時間、水素を15NL/時間で供給した。重合温度70℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

【0063】

更に、得られたスラリーは内容量500Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを16kg/時間、水素を10NL/時間で供給した。重合温度69℃、圧力2.8MPa/Gで重合を行った。

2) ペレット化

上記により得られたポリプロピレンホモポリマー6重量部と比較例2で製造したプロピレン-エチレン共重合体94重量部を合わせたポリプロピレン樹脂100重量部に対して、酸化防止剤として3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを0.1重量部、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.2重量部、ステアリン酸カルシウムを0.01重量部、核剤として、NA-21(旭電化社製)0.3重量部を配合し、単軸押出機を用いて、樹脂温度230℃で熔融混練してポリプロピレン樹脂のペレット化を行った。造粒機は(株)ジーエムエンジニアリング製GMZ50-32(L/D=32、単軸)を使用した。

【0064】

実施例1と同様の方法で、フィルムを作成した。

【0065】

[比較例3]

1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム 952 g、デカン 4420 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 3906 g を、130℃で2時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸 213 g を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

【0066】

このようにして得られた均一溶液を23℃まで冷却した後、この均一溶液の750 ml を、-20℃に保持された四塩化チタン 2000 ml 中に1時間にわたって滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル (DIBP) 52.2 g を添加し、これより2時間攪拌しながら同温度に保持した。次いで熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750 ml の四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間加熱した。

【0067】

加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

【0068】

上記の様に調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。固体状チタン触媒成分は、チタンを3重量%、塩素を58重量%、マグネシウムを18重量%およびDIBPを21重量%の量で含有していた。

2) 予備重合触媒の調製

10 L の攪拌機付きオートクレープ中に、窒素雰囲気下、精製ヘプタン 7 L、トルエチルアルミニウム 0.16 mol、および上記で得られた固体状チタン触媒成分をチタン原子換算で 0.053 mol 装入した後、プロピレンを 900 g 導入し、温度 5℃以下に保ちながら、1時間反応させた。

【0069】

重合終了後、反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘプタンによる洗浄を3回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して触媒供給槽に移し、固体状チタン触媒成分濃度で 1 g/L となるよう、精製ヘプタンにより調整を行った。この予備重合触媒は固体状チタン触媒成分 1 g 当りポリプロピレンを 10 g 含んでいた。

3) 重合

内容積 100 リットルの攪拌機付き重合槽 1 に液化プロピレンを 66 L を装入し、この液位を保ちながら、液化プロピレン 110 kg/時間、予備重合触媒 1.2 g/時間、トリエチルアルミニウム 5.4 mL/時間、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 9.9 mL/時間、エチレン 0.09 kg/時間を連続的に供給し、温度 66℃で重合した。また水素は重合槽 1 の気相部の濃度を 0.7 mol% に保つように連続的に供給した。得られた重合体を内容積 1000 L の攪拌機付き重合槽 2 にスラリー状のまま送液した。

【0070】

重合槽 2 では液位 300 リットルを保ちながら、新たに液化プロピレン 20 kg/時間、エチレン 2.1 kg/時間、1-ブテン 11.2 kg/時間を連続的に供給し、温度 67℃で重合した。また、水素も重合槽 2 の気相部の濃度を 2.2 mol% に保つように連続的に供給し、重合を行った。

【0071】

実施例 1 と同様の方法で、ペレット化し、フィルムを作成した。

【0072】

【表1】

表1

	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
X成分量	wt%	6	6.1	0	6	0
Y成分量 ^{注)}	wt%	94	60	100	94	22
W成分量	wt%	0	34	0	0	78
MFR	g/10min	9.9	9.8	9.5	9.7	7
C2 ^o 含有量	wt%	2.8	3.2	2.7	2.5	3.4
C4 ^o 含有量	wt%	-	3.8	-	-	2.3
Mw/Mn	-	2	2.1	2	2.1	3.7
nC ₁₀ 可溶部	wt%	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	4.9
Tm	℃	128.8	115	129.5	129.6	129
ヒートシール強度	N/mm	10.2	11.4	9.9	9.8	9
Haze	%	16	10	19	24	27
弾性率	MPa	950	580	900	960	800

注) 第二工程、第三工程共にエチレンおよびプロピレンを共重合させた場合のY成分量は、第二工程で生成したY成分(=Y₁)および第三工程で生成したY成分(=Y₂)の合計量である。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明のプロピレン・ α -オレフィン共重合体は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング製に優れ、優れたヒートシール材として用いることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング製に優れ、ヒートシール材として用いることができるようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体を提供することである。

【解決手段】(X)メタロセン触媒存在下で得られるプロピレンホモポリマー、および(Y)メタロセン触媒存在下プロピレンとエチレンから得られる共重合体、並びに(Z)メタロセン触媒存在下プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンから得られる共重合体、および(W)メタロセン触媒存在下でプロピレンとエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンが選ばれる少なくとも1種の共重合体、が均一に分散されたポリプロピレンであって、 $MFR \leq 15 \text{ g}/10 \text{ min}$ (230℃、2160g)、 $T_m \leq 140^\circ\text{C}$ 、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した $M_w/M_n \leq 3$ であることを特徴とするポリプロピレン共重合体。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 2 9 8 3 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

- | | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |